

論文 塩害と中性化を受ける CA2 混和コンクリートを用いた RC 構造物の耐久性

藤本 裕二^{*1}・審良 善和^{*2}・山口 明伸^{*3}・森 泰一郎^{*4}

要旨： 塩害対策用混和材として $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ をベースとした混和材（以下，CA2）は浸透した塩化物イオン（以下，Cl⁻）を固定化し，鉄筋に対して無害化する材料である。しかし，コンクリート中にフリーデル氏塩として固定化された Cl⁻が中性化の影響により解離すると鉄筋の腐食に影響を及ぼす可能性がある。そこで本研究では，塩害と中性化を受けるコンクリートに CA2 を混和材として使用した場合の，劣化進行と鉄筋腐食に対する耐久性を評価することを目的に実験的検討を行った。その結果，CA2 混和コンクリートは塩害と中性化を受ける環境においても防食効果を有するが，過剰混和すると防食効果が低減することが分かった。

キーワード： 塩害，中性化，CA2 混和材，固定化，鉄筋腐食

1. はじめに

我が国は海で囲まれているため，数多くのコンクリート構造物が沿岸域に存在している。そのため沿岸環境下におけるコンクリート構造物の塩害劣化に対する耐久性を向上させることは重要課題の一つとなっている¹⁾。現在，一般的に使われている塩害対策用混和材として高炉スラグ微粉末やポゾラン材料が挙げられる。これらは，塩化物イオン（以下，Cl⁻）の浸透抵抗性を向上させることで耐久性の改善を図るものである。しかし，この混和材をセメントに置換して用いた場合には，初期強度の発現が遅れることから橋梁の上部工などの部材には使用が困難な状況も生じる。また，高置換すると中性化に対する抵抗性を大きく損なう危険性もある²⁾。そこで，塩害対策を目的として開発されたコンクリート用混和材の一つにカルシウムアルミネートの一種である $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ をベースとした混和材（以下，CA2）が着目されている。この CA2 を使用すると，内部構造の緻密化および浸透した Cl⁻と反応することでコンクリート中の鉄筋に対して無害であるフリーデル氏塩（以下，F 塩）を生成する Cl⁻の固定化作用により，コンクリートの塩害抵抗性を向上できる³⁾。この CA2 混和材は，現在，断面修復材や防錆材に利用され，塩害対策用補修材として利用されている。しかし，CA2 による高い固定化能力によって，コンクリート中には大量の Cl⁻が固定化されることになるため，中性化により固定 Cl⁻が解離した場合には，将来的に Cl⁻濃度が上昇し，鉄筋腐食を促進させるとの懸念がある。

そこで本研究では，塩害と中性化を受ける CA2 混和コンクリートの劣化進行とこれを用いた RC 構造物の耐久性を評価することを目的に，実験的な検討を行った。

2. セメントペーストを用いた塩化物イオンの固定化，解離に関する基礎実験

2.1 実験概要

本実験では，CA2 混和材を混和したセメントペーストを用いて，Cl⁻の浸透や中性化を受けた場合の鉱物や Cl⁻の組成変化について検討した。

図-1 に実験のフローを示す。試験は劣化因子の侵入がない健全な状態として水中浸漬した供試体①（水中），中性化のみが進行した状態として中性化促進を行った供試体②（中性化），Cl⁻が浸透した状態として飽和状態まで塩水浸漬した供試体③（塩害），Cl⁻が浸透し内在している状態で中性化が進行している状態として飽和状態まで塩水浸漬した後に中性化促進を行った供試体④（塩害→中性化の複合劣化）および中性化が進行した状態で Cl⁻が浸透する状態として完全に促進中性化させた後に飽和状態まで塩水浸漬した供試体⑤（中性化→塩害の複合劣化）の計 5 種類について検討した。

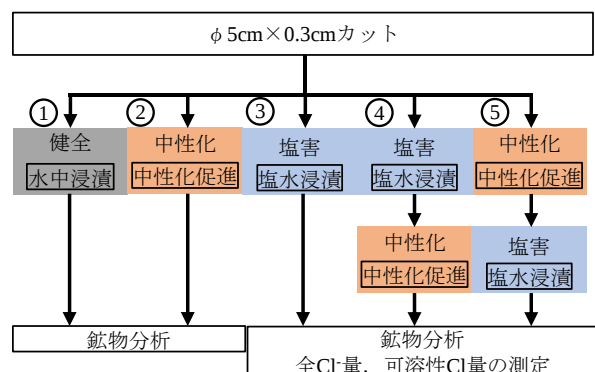


図-1 実験フロー

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 工学専攻（学生会員）

*2 鹿児島大学学術研究院 理工学域工学系 准教授 博士（工学）（正会員）

*3 鹿児島大学学術研究院 理工学域工学系 教授 博士（工学）（正会員）

*4 デンカ株式会社 青海サステナビリティ推進部（正会員）

2.2 供試体概要

表－1 に本実験で作製したセメントペーストの配合を示す。セメントには普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm^3 ，ブレン値 $3290\text{cm}^2/\text{g}$ ）を用いた。供試体の種類は、セメントの 5%または 9%を CA2 混和材（密度 2.93g/cm^3 ，ブレン値 $3100\text{cm}^2/\text{g}$ ）で置換した CA2 混和セメントペースト供試体（以下、CA2-5%、CA2-9%）の 2 種類および比較用として CA2 を混和していないペースト供試体（以下、OPC）の 3 種類とした。水結合材比（以下、W/B）は 40%、50%、60%の 3 水準とした。

供試体はブリーディングの影響を除去するために、ペーストを 5 時間程度ローラで攪拌した後に、 $\phi 5 \times 10\text{cm}$ の円柱型枠に打ち込んだ。脱型後、28 日間飽和水酸化カルシウム水溶液にて養生を行い、 $\phi 5 \times 0.3\text{cm}$ の円盤状にカットしたものを供試体とした。

2.3 試験環境

塩水浸漬試験は $3\text{mass\%NaCl}$ 水溶液に浸漬した。また、中性化促進試験は、温度 30°C 、湿度 80%、 CO_2 濃度 $5 \pm 0.2\%$ の室内に静置した。いずれの試験も完全に塩分浸透および中性化させるため期間は供試体の種類により異なる。

2.4 検討項目

供試体①（水中）および供試体②（中性化）は XRD による鉱物同定を行い、供試体③（塩害）、供試体④（塩害→中性化）および供試体⑤（中性化→塩害）は、XRD による鉱物同定および全 Cl^- 量と可溶性 Cl^- 量の測定を行った。なお、分析試料はいずれも $150\mu\text{m}$ 以下に粉碎したものをを用いた。また、 Cl^- 量の測定を行ったものに関しては JIS A 1154:2012「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠し全 Cl^- 量、可溶性 Cl^- 量の測定をした。

2.5 結果および考察

(1) XRD による鉱物分析

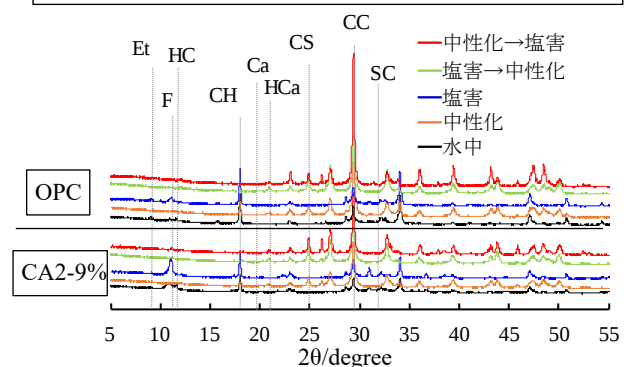
一例として、図－2 に W/B60%、OPC、CA2-9%における XRD による鉱物分析結果を示す。①（水中）の結果より、CA2 による水酸化カルシウム（以下、HC）の生成が確認できる。また、セメントの水和生成物であるエトリンガイト（以下、Et）や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ （以下、CH）が同定された。CA2-9%について、Et は OPC に比べセメント量が少ないためピーク値は小さく、また、HC は CA2 を混和しているため OPC に比べ大きなピークを示した。

②（中性化）の結果より、①（水中）で同定された鉱物は全て確認されず、HC や Et は炭酸化しヘミカーボネート（以下、HCa、 $\text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）に変化したと考えられる。これにより CA2 の固定化能は失われると考えられる。また、CA2-9%の方が OPC に比べ HCa の値が大きくなった。これは CA2 を混和することでアルミネート相が増加したためだと考えられる。そ

表－1 ペーストの配合

供試体種類	W/B (%)	単位量(kg/m^3)		
		W	C	CA2
OPC	40	558	1394	0
CA2-5%		557	1322	70
CA2-9%		556	1265	125
OPC	50	612	1223	0
CA2-5%		611	1160	61
CA2-9%		610	1110	110
OPC	60	654	1090	0
CA2-5%		653	1034	54
CA2-9%		652	990	98

Et:エトリンガイト, F:フリーデル氏塩, CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HC:水酸化カルシウム, Ca: CaCl_2 , CS: CaSO_4 , HCa:ヘミカーボネート, CC: CaCO_3 , SC: NaCl



図－2 XRD 測定結果（W/B60%、上：OPC、下：CA2-9%）

れ以外の鉱物として、炭酸化による CaCO_3 （以下、CC）や Et から解離した CaSO_4 （CS）が同定された。③（塩害）では、 Cl^- の浸透によって HC は Cl^- と F 塩が生成されることを再確認した。また、CA2 を混和した供試体は OPC に比べ F 塩のピーク値が大きくなった。これは、CA2 の効果によるものだと考えられる。

一方、④（塩害→中性化）では、炭酸化により F 塩が完全に消失し、 CaCl_2 、 NaCl が確認された。このことから、固定化された Cl^- は中性化により全て可溶性 Cl^- になると予想される。また、炭酸化により F 塩および Et は HCa に、CH は CC に変化する。また、②（中性化）と同様に HCa は CA2 を混和した供試体の方が大きい値となった。⑤（中性化→塩害）は、②（中性化）と④（塩害→中性化）と同様のチャートが描かれた。このことから塩害、中性化の複合劣化を受ける場合には、劣化進行の順序によらず、いずれも中性化による CA2 混和材由来の鉱物の炭酸化により HCa の生成に伴う固定化能の消失の影響を受けると考えられる。

(2) Cl^- 量

一例として図－3、図－4、図－5 に W/B60%における全 Cl^- 量、可溶性 Cl^- 量および固定化率と CA2 置換率の関係を示す。まず、③（塩害）および④（塩害→中性化）の全 Cl^- 量は、CA2 の置換率が増加するに従って概ね線

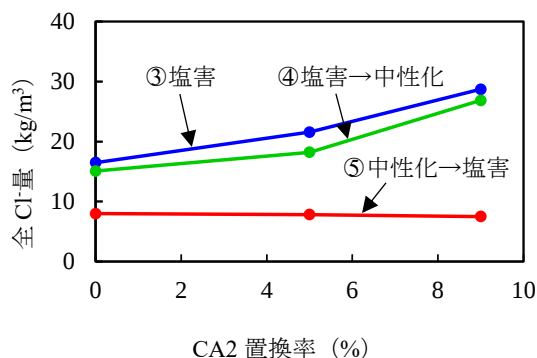


図-3 CA2 の置換率と全 Cl⁻量の関係 (W/B60%)

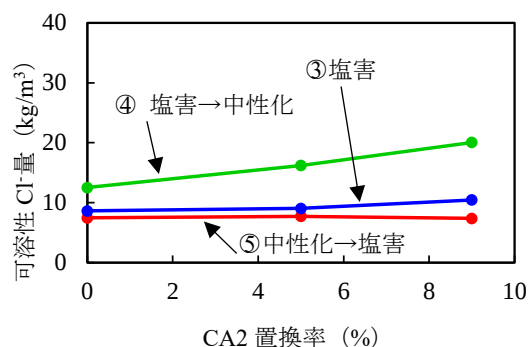


図-4 CA2 の置換率と可溶性 Cl⁻量の関係 (W/B60%)

形的に増加する傾向となった。これは、CA2 混和材により Cl⁻が固定化されたことによるものであり、③ (塩害) の可溶性 Cl⁻量は概ね同程度であることから明らかである。これは CA2 による高い固定化能力の効果と考えられる。今回のペースト試験では、置換率 9%で 18.3kg/m³程度の Cl⁻の固定化が可能であり、CA2 混和量 1kg/m³に対して約 0.1kg/m³の固定化能を有するものと推察される。なお、③ (塩害) の固定化率の結果から CA2 を混和するほど固定化率が上昇することも確認される。一方、④ (塩害→中性化) の可溶性 Cl⁻量は、CA2 の置換率の増加に伴って増加する傾向となった。これは、(1) の XRD の結果より、固定された Cl⁻が中性化によって全て可溶性 Cl⁻になったためと考えられる。ただし、CA2 無混和の OPC も含め全 Cl⁻量が全て可溶性 Cl⁻となるわけではなく、CA2 混和量にかかわらず固定化率で概ね 20%程度の Cl⁻が固定化された状態になると考えられる。(1) の XRD の結果から Cl⁻が固定化される鉱物はなく、全て解離しているものと推察されるため、この固定化は吸着によるものと予想される。なお、中性化領域に吸着により固定化される Cl⁻量は今回のペースト試験で OPC が 2.6kg/m³程度、CA2-9%が 6.8kg/m³程度であった。

次に、⑤ (中性化→塩害) の場合、③ (塩害) および④ (塩害→中性化) とは異なる機構を示した。CA2 の置換率に関わらず全 Cl⁻量および可溶性 Cl⁻量は概ね同程度となった。また、固定化率も全ての供試体で概ね 0%であ

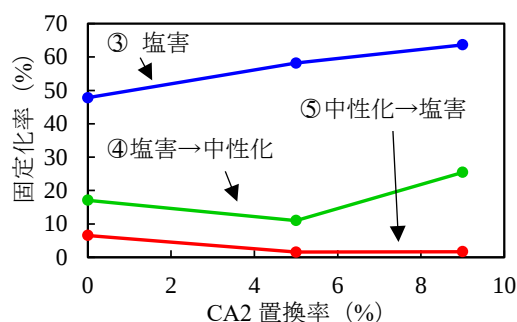


図-5 CA2 置換率と固定化率の関係 (W/B60%)

った。これらの結果から、中性化が進行したコンクリートでは、Cl⁻は吸着による固定化もなく、全て可溶性 Cl⁻となってコンクリート内部に拡散することになると考えられる。

3. RC 供試体による腐食試験

3.1 実験概要

本実験では、RC 供試体を用いて Cl⁻の浸透や中性化を受けた場合の Cl⁻の浸透状況および鉄筋腐食について検討した。

3.2 供試体概要

表-2 に実験に用いたコンクリートの配合を、図-6 に供試体の概要図を示す。供試体は 2.1 と同様に OPC, CA2-5%, CA2-9%の 3 種類とし、W/B は 40%, 50%, 60% の 3 水準とした。供試体形状は 10×10×10cm の角柱とし、

表-2 コンクリートの配合

供試体種類	W/B (%)	CA2 置換率 (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					添加率(B*%)	
				W	C	CA2	海砂	碎石	AE減水剤	AE剤
OPC	40	0	43	175	438	0	736	969	0.50	0.003
CA2-5%		5			416	22	736	968	1.00	0
CA2-9%		9			398	39	735	967	0.70	0
OPC	50	0	44	175	350	0	786	993	0.30	0.003
CA2-5%		5			333	18	785	992	1.00	0
CA2-9%		9			319	32	785	991	0.30	0.003
OPC	60	0	45	175	292	0	826	1002	0.30	0.003
CA2-5%		5			277	15	825	1001	0.50	0.001
CA2-9%		9			265	26	825	1001	0.65	0.001

かぶり 3cm となるように D10 の異形鉄筋を埋設させた。
また、供試体側面と底面をエポキシ樹脂で被覆し環境遮断した。

3.3 試験方法

コンクリート内部に Cl⁻を浸透させるために、谷山港（鹿児島市）の海洋暴露場の干満帯で 3 年間暴露した。暴露した供試体を用いて促進試験を行った。促進試験は、1 週間を 1 サイクルとして、50 サイクルまでは塩水浸漬と中性化促進の複合劣化促進試験を実施し、その後、100 サイクルまでの 50 週は中性化促進試験を行った。塩水浸漬と中性化促進の複合劣化促進試験は、塩水浸漬 1 日、中性化促進 6 日を 1 サイクルとした。浸漬溶液は 3% の NaCl 水溶液とした。また、中性化促進環境は温度 30℃、湿度 80%、CO₂ 濃度 5±0.2% である。

3.4 測定項目

(1) 中性化深さ

所定のサイクルが終了した時点で供試体を解体し、JIS A 1152 : 2011「コンクリートの中性化深さの測定方法」に準拠して中性化深さを測定した。また、詳細な pH 分布を把握するため溶出溶液による pH 測定を行った。溶出溶液は、コンクリートライブラリー「けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案)」を参考に作製した。まず、コンクリートを表面から 2cm までは 0.5cm 毎に、2cm 以降は 1cm 毎に切断した試験片を 150μm 以下に粉碎した粉末試料を採取し、固液質量比 1:100 で蒸留水と混合したものを 10 分間攪拌し、20℃の室内で 24 時間静置した。その後、その上澄み液を採取し、溶出溶液とした。

(2) Cl⁻量

0, 50 および 100 サイクル終了後のコンクリート中の全 Cl⁻量および可溶性 Cl⁻量を測定した。測定方法は 2.4 と同様に JIS A 1154:2012「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠した。

(3) 鉄筋の腐食面積率

0, 50 および 100 サイクル終了後の供試体を解体し、

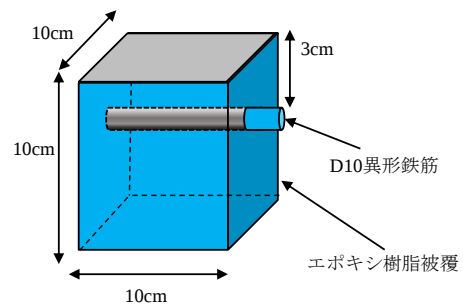


図-6 供試体概要図

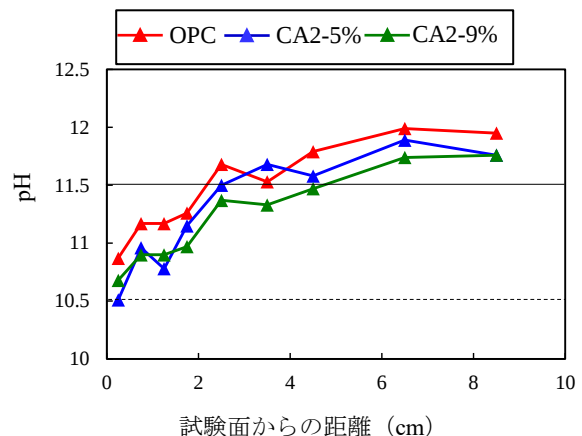


図-7 コンクリートの pH 分布 (100 サイクル, W/B60%)

鉄筋の腐食範囲をトレースすることで腐食面積を求めた。

3.5 結果および考察

(1) 中性化深さ

フェノールフタレイン法による中性化深さは 0, 50, 100 サイクルともに 0mm であった。これは、塩水浸漬との複合劣化としたことで供試体の乾燥が十分でなかったこと、および湿度 80% の環境下であったため中性化が進みにくい状況であったことなどから、フェノールフタレイン法では判定できなかったと考えられる。ただし、呈色の濃さは供試体の種類により若干異なったことから溶出試験による pH の測定を行った。一例として、W/B60%

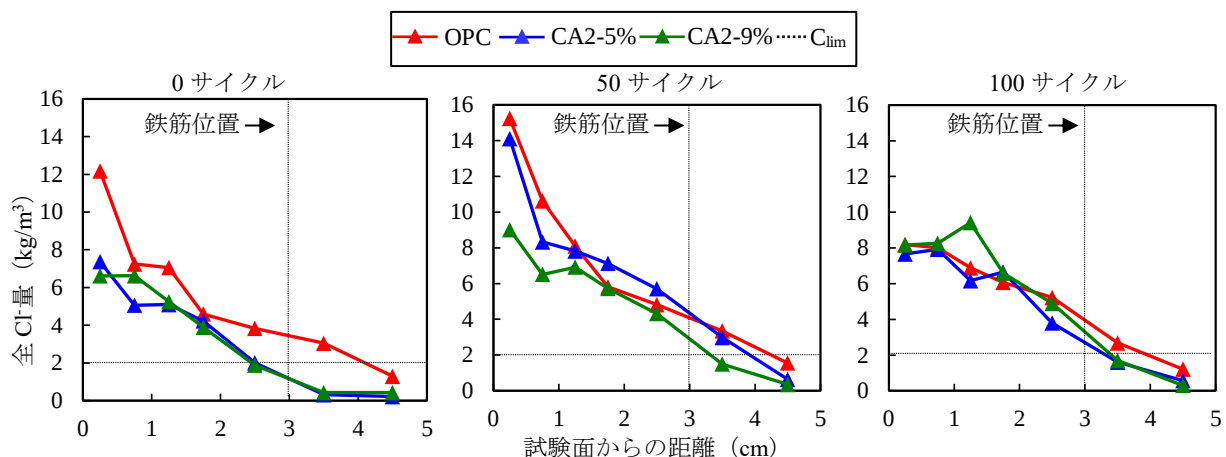


図-8 全 Cl⁻量分布 (W/B60%)

の供試体の 100 サイクル経過後の pH 分布を図-7 に示す。フェノールフタレイン溶液による呈色域は約 pH10.5 である。溶出試験の結果では全ての供試体において pH が 10.5 を上回る結果であった。しかし、いずれの供試体もコンクリート表面の pH の低下が確認された。また、CA2 を混和することでコンクリート内部の pH が低下する傾向が認められた。これらは、コンクリート表面の炭酸化による pH 低下と未中性化領域の CA2 の混和に伴う pH の低下が原因であると考えられる。pH 分布の結果から、促進中性化の進行はコンクリート表面から 5cm 程度まで生じている可能性が高い。供試体の鉄筋のかぶり厚は 3cm であることから、鉄筋は中性化の影響を受けていると予想される。また、F 塩の中性化により pH11.5 程度で解離すると報告されている⁴⁾。pH 分布をみると CA2 の置換率により違いがあるが、コンクリート表面から OPC の場合 2cm 程度、CA2-9% の場合 4cm 程度の範囲において、F 塩は不安定となり解離が起きていると予想される。

(2) Cl⁻量

図-8 に W/B60% の 0, 50, 100 サイクルの全 Cl⁻量分布を、図-9 に W/B60% の 100 サイクルの可溶性 Cl⁻量分布を示す。いずれも供試体 1 本の結果であり、個体差によるばらつきを持つ結果となる。この結果から、促進試験開始時となる 0 サイクルの鉄筋位置の全 Cl⁻量分布は、CA2 の混和の有無によって大きく異なり、CA2 によるコンクリート内部への Cl⁻浸透の抑制効果が確認される。鉄筋位置の全 Cl⁻量は OPC が 3.5kg/m³ 程度、CA2 混和の供試体で約 1.1kg/m³ 程度であった。

塩水浸漬と中性化促進の複合劣化促進試験終了後 (50 サイクル) の全 Cl⁻量分布は、塩水浸漬の影響で表層の全 Cl⁻量が増加し、また、中性化の影響と推察されるが CA2 を混和したコンクリートのコンクリート内部の全 Cl⁻量が増加していることがわかる。また、中性化促進終了後 (100 サイクル) の全 Cl⁻量分布では、表層の全 Cl⁻

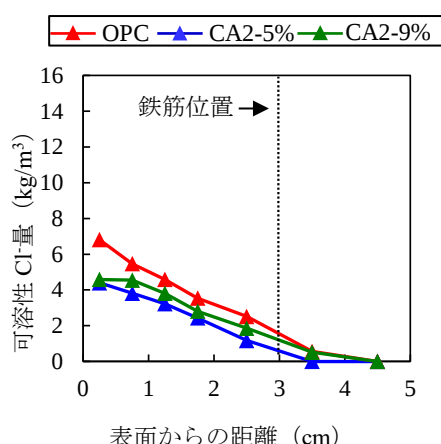


図-9 可溶性 Cl⁻量 (100 サイクル, W/B60%)

量分布が減少し、CA2-9%ではコンクリート表面から 1.25cm 位置の Cl⁻の濃縮が確認される。

全体的な全 Cl⁻の浸透の傾向としては、OPC に比べ CA2 を混和したコンクリートのコンクリート内部の全 Cl⁻量の増加が大きく、50 および 100 サイクル終了時で OPC と概ね同程度の全 Cl⁻量となり、いずれも腐食発生限界 Cl⁻量を超える全 Cl⁻量であった。これらは、中性化の結果からも、かぶりコンクリートの中性化の影響により F 塩の解離によってコンクリート内部の全 Cl⁻量が増加したものと推察される。ただし、図-9 より可溶性 Cl⁻量は CA2 の混和したコンクリートのほうが小さい傾向を示した。これは、不安定な状態になっていると予想されるが残存する HC による Cl⁻の固定化により可溶性 Cl⁻量が減少したものと推察される。ここで、CA2-9%の可溶性 Cl⁻量のほうが CA2-5%よりも多いのは CA2-9%のほうが既に固定化している Cl⁻量が多いこと、および中性化の進行が速いためであると推察される。

(3) 鉄筋の腐食面積率

図-10 に鉄筋の腐食面積率の経時変化を示す。試験開始時において、いずれの W/B においても OPC は軽微な腐食が生じている状態であった。一方、CA2 混和コン

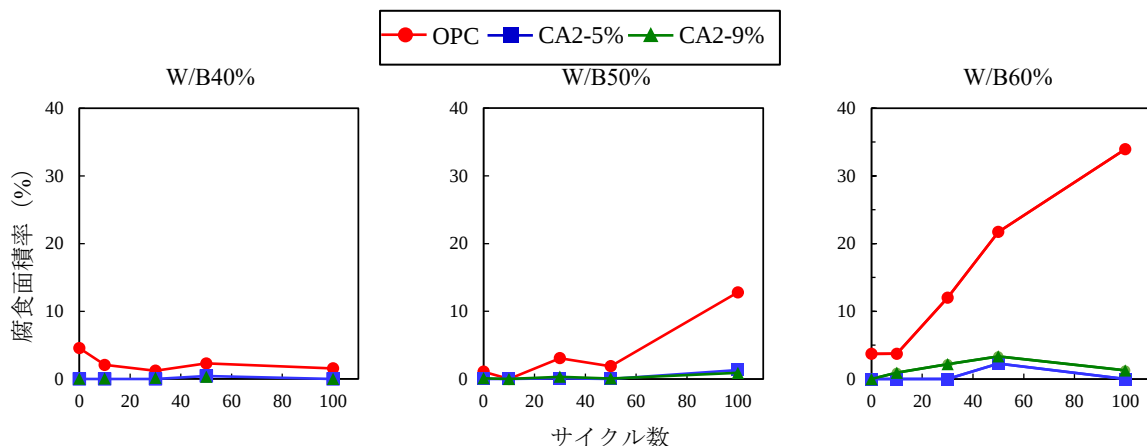


図-10 鉄筋の腐食面積率

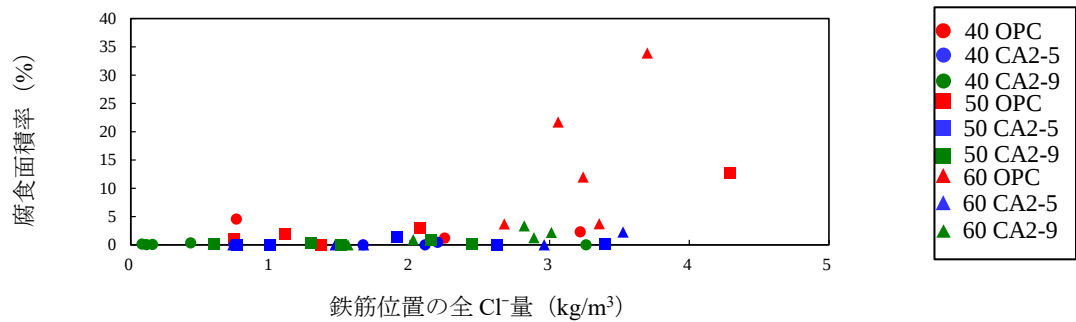


図-11 腐食面積率と鉄筋位置の全 Cl⁻量との関係

クリートは腐食が確認されなかった。これは、CA2 による塩分固定化によって防食状態を維持しているためである。その後、W/B40%の供試体はいずれも同程度の腐食面積で推移した。これは、高耐久なコンクリートであり、腐食の発生に至らなかったためである。W/B50%の供試体は、OPC はサイクルの経過とともに腐食面積率が増加する傾向を示したものの、CA2 を混和したものは 100 サイクル経過後に軽微な腐食が確認される程度であった。一方、W/B60%の供試体は、サイクルの経過に伴って、いずれの供試体も腐食面積が大きくなる傾向を示した。ただし、OPC に比べ CA2 混和コンクリートの腐食面積率は明らかに小さく、鉄筋腐食に対する抵抗性の向上効果は維持していると予想される。ただし、CA2 混和コンクリートの腐食面積率を比較すると、CA2-5%に比べ CA2-9%の方が大きくなった。これは、CA2 の置換率の増加に伴い、上述したように中性化の進行が速いこと、および既に固定化されている Cl⁻量が多く、中性化の進行とともに可溶性 Cl⁻量が増加することが原因であると推察される。以上のことから、CA2 混和コンクリートは複合劣化環境下に対しても防食効果を持つことが確認できるが、CA2 を多く混和した場合には防食効果を低下させる可能性があるとして予想される。

次に、図-11 に腐食面積率と鉄筋位置の全 Cl⁻量との関係を示す。OPC は全 Cl⁻量が 2.0kg/m³程度から腐食が開始し、全 Cl⁻量の増加に応じて腐食面積率が増加する傾向にある。一方、CA2-5%は全 Cl⁻量が 3.5kg/m³程度までは腐食が確認されず、防食状態を維持していることが分かる。また、CA2-9%は全 Cl⁻量が 2.8kg/m³程度で腐食が開始し、徐々に腐食面積率が増加する傾向にあった。この結果から、塩害と中性化が複合した環境下においても CA2 混和材による防食効果によって、適切なかぶりを確保している場合には腐食発生限界 Cl⁻量は増加し、RC 構造物の耐久化を図ることが可能であると推察される。ただし、本実験結果においては、塩害と中性化の複合劣化環境下における CA2 の効果的な混和量は 5%程度であると考えられる。この現象は、CA2 による速塩および Cl⁻の固定化による効果と中性化による解離の影響

を受けるものであり、環境外力やコンクリートの品質およびかぶりなどが影響すると考えられる。これらのメカニズムの定量評価については、今後の課題とする。

4. まとめ

本研究では、CA2 混和コンクリートが塩害と中性化を受けた場合の劣化進行とこれを用いた RC 構造物の耐久性を評価することを目的に、実験的な検討を行った。以下に得られた結果を示す。

- 1) CA2 混和コンクリートは高い固定化能を有し、CA2 混和量 1kg/m³に対して約 0.1kg/m³の固定化が可能である。
- 2) 塩害から中性化が進行すると、中性化の影響により CA2 の固定化能は失われ、吸着 Cl⁻のみが固定化される状態となる。一方、中性化を先にうけた場合には、全て可溶性 Cl⁻としてコンクリート内部に拡散すると考えられる。
- 3) 鉄筋腐食に対する抵抗性についてはある程度維持されるものの、CA2 を多く混和した場合は、F 塩の解離による影響などを受けて防食効果が低下する可能性がある。
- 4) CA2 の混和量により防食効果に変化するため、適当な混和量は 5%程度が望ましい。

参考文献

- 1) 岸谷幸一ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ；塩害（1），pp89-110，1988
- 2) 佐藤幸恵ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの初期養生条件が強度発現性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp147-152，2004
- 3) 東雄介ほか：CaO・2Al₂O₃ 混和材を混合したコンクリートにおける塩化物イオンの固定化能力について，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告書 17，pp.357-362，2017 年 10 月
- 4) 公益社団法人日本コンクリート工学会：鉄筋コンクリート構造物の複合劣化機構の解明とその対策に関する研究委員会，2019 年 9 月